ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

СТБ 1313-2002

ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ И СЫРЬЕ ПРОДОВОЛЬСТВЕННОЕ

Методика определения содержания токсичных элементов цинка, кадмия, свинца и меди методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА

ПРАДУКТЫ ХАРЧОВЫЯ І СЫРАВІНА ПРАДУКТОВАЯ

Методыка вызначэння ўтрымання таксічных элементаў цынку, кадмію, свінцу і медзі метадам інверсійнай вольтампераметрыі на аналізатарах тыпу ТА

Издание официальное

Госстандарт
Минск

gost.e-ecolog.ru

УДК 641 (083.74) МКС 67.050 (КГС Н08)

Ключевые слова: пищевые продукты и продовольственное сырье, метод измерений, содержание элементов, метод инверсионной вольтамперометрии, цинк, кадмий, свинец, медь

Предисловие

1 РАЗРАБОТАН КУП «Борисовводоканал», ООО «НПП Техноаналит», г. Томск

ВНЕСЕН Управлением метрологии и радиометрического контроля Госстандарта Республики Беларусь

2 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ постановлением Госстандарта Республики Беларусь от 15 мая 2002 г. № 24

ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Настоящий стандарт не может быть тиражирован и распространен без разрешения Госстандарта Республики Беларусь

Издан на русском языке

Содержание

1 Область применения ... 1
2 Нормативные ссылки ... 1
3 Определения ... 2
4 Характеристики погрешности результатов анализа ... 2
5 Технические требования к средствам измерений, вспомогательному оборудованию, реактивам и материалам, условия проведения анализа ... 3
5.1 Средства измерений ... 3
5.2 Вспомогательное оборудование ... 3
5.3 Реактивы и материалы ... 3
5.4 Условия проведения анализа ... 4
6 Метод измерения ... 4
7 Требования безопасности и требования к квалификации персонала ... 5
7.1 Требования безопасности ... 5
7.2 Требования к квалификации персонала ... 5
8 Подготовка к выполнению анализа ... 5
8.1 Подготовка лабораторной посуды ... 5
8.2 Приготовление растворов ... 5
8.3 Подготовка рабочего электрода и электрода сравнения ... 6
8.4 Подготовка прибора. ... 7
8.5 Подготовка пробы ... 9
9 Анализ подготовленной пробы ... 10
9.1 Одновременное определение цинка, кадмия, свинца, меди ... 10
9.2 Раздельное определение кадмия, свинца, меди и цинка ... 11
9.3 Раздельное определение кадмия и свинца, меди, цинка ... 11
9.4 Определение содержания цинка, кадмия, свинца, меди без ультрафиолетового облучения ... 12
10 Обработка результатов ... 12
11 Форма представления результатов анализа ... 13
12 Контроль качества результатов анализа ... 14
12.1 Оперативный контроль сходимости ... 14
12.2 Оперативный контроль воспроизводимости ... 14
12.3 Контроль точности результатов анализа ... 15
Приложение А Библиография ... 17

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

ПРОДУКТЫ ПИЩЕВЫЕ И СЫРЬЕ ПРОДОВОЛЬСТВЕННОЕ
Методика определения содержания токсичных элементов цинка, кадмия, свинца и меди методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА

ПРАДУКТЫ ХАРЧОВЫЯ І СЫРАВІНА ПРАДУКТОВАЯ
Методыка вызначэння ўтрымання таксічных элементаў цынку, кадмію, свінцу і медзі метадам інверсійнай вольтампераметрыі на аналізатарах тыпу ТА

RAW MATERIAL AND FOOD PRODUCTS
Methods of definition contents of toxic elements zinc, cadmium, lead and copper by stripping voltammetric analysis on analyzers type TA

Дата введения 2003-01-01

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на пищевые продукты и продовольственное сырье и устанавливает методику определения в них содержания цинка (Zn), кадмия (Cd), свинца (Pb) и меди (Cu) методом инверсионной вольтамперометрии (ИВ).

Обязательные требования безопасности при выполнении измерений изложены в разделе 7.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие нормативные документы (НД):

СТБ 1036-97 Продукты пищевые и продовольственное сырье. Методы отбора проб для определения показателей безопасности

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.2.003-91 Система стандартов безопасности труда. Оборудование производственное. Общие требования безопасности

ГОСТ 12.2.007.0-75 Система стандартов безопасности труда. Изделия электротехнические. Общие требования безопасности

ГОСТ 12.3.019-80 Система стандартов безопасности труда. Испытания и измерения электрические. Общие требования безопасности

ГОСТ 12.3.031-83 Система стандартов безопасности труда. Работы со ртутью. Требования безопасности

ГОСТ 12.4.009-83 Система стандартов безопасности труда. Пожарная техника для защиты объектов. Основные виды. Размещение и обслуживание

ГОСТ 1770-74 (ИСО 1042-83, ИСО 4788-80) Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия

ГОСТ 2156-76 Натрий двууглекислый. Технические условия

ГОСТ 2405-88 Манометры, вакуумметры, мановакуумметры, напоромеры, тягомеры и тягонапоромеры. Общие технические условия

ГОСТ 3118-77 Реактивы. Кислота соляная. Технические условия

ГОСТ 4165-78 Реактивы. Медь (II) сернокислая 5-водная. Технические условия

ГОСТ 4174-77 Реактивы. Цинк сернокислый 7-водный. Технические условия

ГОСТ 4204-77 Реактивы. Кислота серная. Технические условия

ГОСТ 4212-76 Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа

ГОСТ 4234-77 Реактивы. Калий хлористый. Технические условия.

ГОСТ 4236-77 Реактивы. Свинец (II) азотнокислый. Технические условия

ГОСТ 4456-75 Реактивы. Кадмий сернокислый. Технические условия

ГОСТ 4461-77 Реактивы. Кислота азотная. Технические условия

ГОСТ 4521-78 Реактивы. Ртуть (I) азотнокислая 2-водная. Технические условия

Издание официальное

ГОСТ 4658-73 Ртуть. Технические условия
ГОСТ 5848-73 Реактивы. Кислота муравьиная. Технические условия
ГОСТ 6709-72 Вода дистиллированная. Технические условия
ГОСТ 9147-80 Посуда и оборудование лабораторные фарфоровые. Технические условия.
ГОСТ 9293-74 (ИСО 2435-73) Азот газообразный и жидкий. Технические условия.
ГОСТ 10929-76 Реактивы. Водорода пероксид. Технические условия
ГОСТ 11125-84 Кислота азотная особой чистоты. Технические условия
ГОСТ 12026-76 Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия
ГОСТ 13861-89 (ИСО 2503-83) Редукторы для газопламенной обработки. Общие технические условия
ГОСТ 20490-75 Реактивы. Калий марганцовокислый. Технические условия
ГОСТ 21400-75 Стекло химико-лабораторное. Технические требования. Методы испытаний
ГОСТ 24104-88 Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия
ГОСТ 25336-82 Посуда и оборудование лабораторные стеклянные. Типы, основные параметры и размеры
ГОСТ 26929-94 Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов
ГОСТ 29227-91 (ИСО 835-1-81) Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки градуированные. Часть1. Общие требования

3 Определения

В настоящем стандарте применяют следующие термины с соответствующими определениями:

Аликвота – объем минерализата, отбираемый для анализа.

Добавка – рекомендуемый программой объем контрольного раствора, вносимый в раствор пробы в процессе измерения.

Контрольный раствор – раствор с заданной массовой концентрацией ионов, приготовленный из основного раствора.

Основной раствор – исходный раствор для приготовления контрольного раствора.

Объем минерализата – объем бидистиллированной воды, в которой растворена зола.

Резервная проба – параллельная проба, результат анализа которой используется в случае расхождения результатов анализа двух других параллельных проб свыше допустимого значения.

Фоновый раствор – раствор концентрированной муравьиной кислоты объемом 0,2 $см^3$ в 10 $см^3$ бидистиллированной воды.

4 Характеристики погрешности результатов анализа

Предел относительной погрешности результатов определения содержания цинка, кадмия, свинца и меди в пробах зерна, овощей, фруктов, мяса, рыбы, животных и растительных жирах и продуктах их переработки; муки, крупы, кофе, какао, чая, конфет, концентратов, сублиматов и других методом ИВ приведен в таблице 1.

При соблюдении всех регламентируемых условий и проведении измерений в точном соответствии с методикой анализа для всех диапазонов определяемых содержаний элементов при доверительной вероятности P = 0,95 значения относительной погрешностей не превышают значений, приведенных в таблице 1.

Таблица 1 – **Значения относительной погрешности результатов определения содержания кадмия, свинца, меди и цинка в пробах пищевых продуктов и продовольственного сырья методом ИВ при доверительной вероятности P = 0,95.**

Определяемый элемент	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Относительная погрешность, ± δ, %
Цинк	От 0,50 до 100,0 включ.	39
Кадмий	От 0,0015 до 1,0 включ.	
Свинец	От 0,01 до 6,0 включ.	
Медь	От 0,05 до 30,0 включ.	

5 Технические требования к средствам измерений, вспомогательному оборудованию, реактивам и материалам, условия проведения анализа

5.1 Средства измерений

Анализатор вольтамперометрический ТА по паспорту на прибор в комплекте с IBM-совместимым компьютером.

В комплект анализатора входят:

– рабочий электрод – ртутно-пленочный на серебряной подложке;

– электрод сравнения – хлоросеребряный;

– стаканчики из оптически прозрачного стекла марки КУ-1, КУ-2, КУВИ вместимостью 20 $см^3$.

Весы лабораторные аналитические общего по ГОСТ 24104 с наибольшим пределом взвешивания 200 г, второго класса точности.

Дозаторы пипеточные типа П1 [1] с дискретностью установки доз 0,01 – 1,00 $см^3$ (10 – 1000 мкл).

Пипетки мерные лабораторные стеклянные второго класса точности вместимостью 0,1; 1,0; 2,0; 5,0; 10,0 $см^3$ – по ГОСТ 29227.

Посуда мерная лабораторная стеклянная второго класса точности по ГОСТ 1770 (колбы мерные вместимостью 25,0; 50,0; 100,0; 1000,0 $см^3$ и цилиндры на 10,0 $см^3$ или пробирки мерные на 10,0; 15,0 $см^3$).

5.2 Вспомогательное оборудование

Шкаф сушильный, обеспечивающий поддержание заданного температурного режима от 40 до 150 °С с погрешностью ± 5°С.

Плитка электрическая бытовая по ГОСТ 14919 или других марок.

Печь муфельная типа ПМ-8 или лабораторная камерная электропечь сопротивления, обеспечивающая поддержание заданного температурного режима от 150 до 600 °С с погрешностью ± 25 °С.

Печь двухкамерная ПДП, обеспечивающая поддержание заданных температурных режимов одновременно для выпаривания в диапазоне от 70 до 400 °С и для озоления в диапазоне от 300 до 600 °С с погрешностью ± 15°С.

Редуктор для газопламенной обработки по ГОСТ 13861 с манометром (250 ± 1) атм по ГОСТ 2405.

Шланги полиэтиленовые для подвода газа к прибору.

Щипцы тигельные (поставка с прибором).

Палочки стеклянные по ГОСТ 21400.

Эксикатор по ГОСТ 25336.

Фарфоровые тигли по ГОСТ 9147.

Сменные наконечники к дозаторам объемом 0,01 – 1,00 $см^3$.

5.3 Реактивы и материалы

Государственный стандартный образец состава растворов ионов цинка СО РБ 03 00 37.

Государственный стандартный образец состава растворов ионов кадмия СО РБ 03 00 25.

Государственный стандартный образец состава растворов ионов свинца СО РБ 03 00 33.

Государственный стандартный образец состава растворов ионов меди СО РБ 03 00 26.

Пробы государственного стандартного образца по составу адекватные пробам анализируемых объектов.

Государственный стандартный образец состава клубней картофеля ГСО 3169.

Государственный стандартный образец состава крупы манной ГСО 7070.

Государственный стандартный образец состава зерна пшеницы ГСО 7071.

Государственный стандартный образец состава муки животного происхождения ГСО 7151.

Государственный стандартный образец состава корнеплодов моркови ГСО 8080.

Натрий двууглекислый по ГОСТ 2156, х.ч.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, х.ч.

Медь (II) сернокислая 5-водная по ГОСТ 4165, ч.д.а. или х.ч.*

Цинк сернокислый 7-водный по ГОСТ 4174, ч.д.а. или х.ч.*

Кислота серная по ГОСТ 4204, х.ч.

Калий хлористый по ГОСТ 4234, ч.д.а. или х.ч.

Свинец (II) азотнокислый по ГОСТ 4236, ч.д.а. или х.ч.*

Кадмий сернокислый по ГОСТ 4456, ч.д.а. или х.ч.*

Кислота азотная по ГОСТ 4461, х.ч.

Ртуть (I) азотнокислая 2-водная по ГОСТ 4521, х.ч.

Ртуть по ГОСТ 4658.
Кислота муравьиная по ГОСТ 5848, х.ч.
Вода бидистиллированная по [2].
Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.
Азот газообразный и жидкий по ГОСТ 9293 или другой инертный газ с массовой долей кислорода не более 0,01 % в баллонах, о.с.ч.
Водорода пероксид по ГОСТ 10929, х.ч.
Кислота азотная особой чистоты по ГОСТ 11125.
Кислота соляная по ГОСТ 14261 о.с.ч.
Кислота серная особой чистоты по ГОСТ 14262.
Калий марганцовокислый по ГОСТ 20490, ч.д.а. или х.ч.
Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026.
Бумага индикаторная по [3].

Примечания
1 Реактивы, отмеченные знаком (*), применяют при отсутствии стандартных образцов.
2 Допускается использование реактивов, стандартных образцов с метрологическими характеристиками не ниже вышеуказанных.
3 Допускается вместо воды бидистиллированной по [2] использовать воду дистиллированную по ГОСТ 6709, дважды перегнанную в присутствии серной кислоты и марганцовокислого калия (0,5 $см^3$ концентрированной серной кислоты и 3 $см^3$ 3 %-ного раствора марганцовокислого калия 1 $дм^3$ воды).

5.4 Условия проведения анализа

При выполнении анализов должны соблюдаться следующие внешние условия:
– температура окружающего воздуха – (25 ± 10) °С;
– относительная влажность воздуха – (65 ± 15) %;
– атмосферное давление – (760 ± 60) мм рт.ст. или $(1,01 \pm 0,08) \cdot 10^5$ Па;
– напряжение питающей сети – (220 ± 10) В.

6 Метод измерения

Методика предусматривает предварительную подготовку проб пищевых продуктов и продовольственного сырья и последующий анализ водного раствора пробы методом инверсионной вольтамперометрии.

Сущность метода состоит в предварительном электронакоплении определяемых элементов в течение заданного времени на рабочем ртутно-пленочном электроде и последующем растворении накопленных на электроде элементов. При этом каждый элемент растворяется в определенном диапазоне потенциалов, а возникающий ток имеет форму пика. Потенциал пика идентифицирует элемент, а максимальный ток пропорционален концентрации элемента.

Потенциалы максимумов регистрируемых анодных пиков (аналитических сигналов) цинка, кадмия, свинца и меди на фоне муравьиной кислоты соответственно равны:

Zn (– 0,9 ± 0,1) В;
Cd (– 0,6 ± 0,1) В;
Pb (– 0,4 ± 0,1) В;
Cu (– 0,1 ± 0,1) В.

При потенциале накопления минус 1,4 на электроде накапливаются все элементы.

Массовые концентрации элементов в пробе определяются по методу добавок контрольных растворов элементов.

Если концентрация элементов в пробе выходит за верхнюю границу диапазона определяемых концентраций, необходимо уменьшить аликвоту из подготовленной к измерению пробы или разбавить подготовленную к измерению пробу или взять меньшую навеску.

Если концентрация элементов в пробе выходит за нижнюю границу диапазона определяемых концентраций, необходимо увеличить аликвоту из подготовленной к измерению пробы или увеличить время электронакопления.

Химические помехи, влияющие на результаты определения элементов, устраняются в процессе подготовки проб согласно настоящему стандарту.

7 Требования безопасности и требования к квалификации персонала

7.1 Требования безопасности

7.1.1 Требования электробезопасности – по ГОСТ 12.2.003; ГОСТ 12.2.007.0; ГОСТ 12.3.019.

7.1.2 Требования пожарной безопасности – по ГОСТ 12.1.004 и пожарной защиты по ГОСТ 12.4.009.

7.1.3 Требования техники безопасности при работе с химическими реактивами, сжатыми газами согласно требованиям инструкций для проведения работ в помещении.

7.1.4 Требования техники безопасности при работе с анализаторами типа ТА – по паспорту на прибор.

7.1.5 Требования техники безопасности при работе с ртутью – по ГОСТ 12.3.031 и в соответствии с инструкцией по эксплуатации прибора.

Металлическую ртуть (не более 0,25 $см^3$) следует хранить под слоем воды в бюксе, помещенном в толстостенную склянку. Необходимо иметь средства сбора и нейтрализации ртути (амальгамированную медную пластинку, раствор хлорного железа). Все работы с ртутью проводить под вытяжкой.

7.2 Требования к квалификации персонала

К выполнению анализа и обработке полученных результатов допускаются лица, владеющие техникой инверсионно-вольтамперометрического метода, прошедшие обучение приемам работы на анализаторе вольтамперометрическом типа ТА, освоившие выполнение операций, предусмотренных настоящим стандартом.

8 Подготовка к выполнению анализа

8.1 Подготовка лабораторной посуды

Лабораторную стеклянную посуду, сменные наконечники дозаторов, пипетки промывают 1 – 2 %-ным раствором двууглекислого натрия, затем многократно бидистиллированной водой. Кварцевые стаканчики протирают фильтровальной бумагой с двууглекислым натрием, ополаскивают водопроводной водой и бидистиллированной водой. Обрабатывают концентрированной серной кислотой (0,1 – 0,2 $см^3$ или четыре – шесть капель), нагревают на плитке при температуре от 300 до 350 °С до прекращения выделения паров кислоты. Прокаливают в муфельной печи при температуре от 500 до 600 °С в течение от 20 до 30 минут. Затем снова ополаскивают бидистиллированной водой. Обработку стаканчиков серной кислотой проводят не реже 1 раза в две недели.

Сменные кварцевые стаканчики хранят закрытыми калькой или в эксикаторе.

8.2 Приготовление растворов

8.2.1 Основные растворы, содержащие 100,0 $мг/дм^3$ кадмия, свинца, меди и цинка, приготавливают:

а) из государственных стандартных образцов состава растворов ионов (ГСО) с аттестованными концентрациями элементов 1,0 мг/см

В мерные колбы вместимостью 50,0 $см^3$ вносят по 5,0 $см^3$ стандартных образцов состава растворов ионов кадмия, свинца, меди и цинка (каждого иона металла в отдельную колбу) и доводят объемы до меток бидистиллированной водой.

Примечание – Рекомендуется использовать инструкцию по применению ГСО;

б) из солей металлов по ГОСТ 4212

На аналитических весах берут навески соответствующих реактивов по таблице 2 и количественно переносят в мерные колбы вместимостью 1000,0 $см^3$. Добавляют кислоты согласно таблице 2 и приблизительно по 300,0 $см^3$ бидистиллированной воды. Растворы в колбах доводят до меток бидистиллированной водой. Относительная погрешность приготовления данных растворов не должна превышать 0,3 %.

Таблица 2 – **Приготовление основных растворов**

Наименование реактива	Навеска, г	Предварительная подготовка реактива	Объем добавляемой кислоты, $см^3$
Цинк сернокислый 7-водный	0,4398	–	0,5 (серной кислоты концентрированной)

Окончание таблицы 2

Наименование реактива	Навеска, г	Предварительная подготовка реактива	Объем добавляемой кислоты, $см^3$
Кадмий сернокислый	0,2281	–	0,5 (серной кислоты концентрированной)
Свинец (II) азотнокислый	0,1600	Высушить при 105 °С до постоянного веса	1,0 (азотной кислоты концентрированной)
Медь (II) сернокислая 5-водная	0,3929	–	1,0 (серной кислоты концентрированной)

Основные растворы устойчивы в течение 6 мес.

8.2.2 Контрольные растворы ионов определяемых элементов с концентрацией 10,0; 1,0 $мг/дм^3$ готовят путем последовательного десятикратного разведения исходного раствора по таблице 3.

Таблица 3 – **Приготовление контрольных растворов**

Концентрация исходного раствора, $мг/дм^3$	Отбираемый объем, $см^3$	Объем мерной посуды, $см^3$	Концентрация приготовленного раствора, $мг/дм^3$	Срок хранения, дн
100,0	5,00	50,0	10,00	30
10,0	5,00	50,0	1,00	14

8.2.3 Приготовление раствора хлористого калия с концентрацией 1,0 $моль/дм^3$.

На аналитических весах берут навеску (7,46 ± 0,01) г хлористого калия и переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 $см^3$ и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8.2.4 Приготовление 3 %-ного раствора марганцовокислого калия

На аналитических весах берут навеску 3,0 г марганцовокислого калия, переносят в мерную колбу вместимостью 100,0 $см^3$ и доводят объем до метки бидистиллированной водой.

8.2.5 Приготовление фонового раствора

Растворяют 0,2 $см^3$ концентрированной муравьиной кислоты в 10 $см^3$ воды.

8.3 Подготовка рабочего электрода и электрода сравнения

8.3.1 Подготовка рабочего ртутно-пленочного электрода

Рабочий ртутно-пленочный электрод (РПЭ) представляет собой полимерный стержень с запрессованной серебряной проволокой диаметром 0,8 мм, длиной от 5 до 7 мм. Для подготовки электрода к работе наносят на поверхность серебра пленку ртути механическим или электрохимическим способом.

Предварительно рабочую поверхность электрода (серебряную проволоку) опускают на одну-две секунды в концентрированную азотную кислоту. Хорошо промывают бидистиллированной водой и амальгамируют.

8.3.1.1 Механический способ амальгамирования электрода

Опускают часть серебряной проволоки от 1 до 2 мм в металлическую ртуть. Затем ртуть на электроде растирают фильтровальной бумагой для равномерного ее распределения по всей поверхности серебра. В случае, если на конце серебряной проволоки «свисает» избыточное количество ртути в виде капли, ее необходимо удалить мокрой фильтровальной бумагой или другим неамальгамированным рабочим электродом, а затем электрод следует промыть бидистиллированной водой.

8.3.1.2 Электрохимический способ амальгамирования электрода.

Устанавливают в ячейку А анализатора типа ТА хлоросеребряный электрод сравнения (ЭС), неамальгамированный рабочий электрод и бюкс с насыщенным раствором азотнокислой ртути. В программе VALAB* выполняют команду «Программа/Электролиз». В появившуюся на экране таблицу вносят значение тока электролиза 2,5 мА и длительность времени электролиза 360 с. Выполняют команду «Начать накопление пленки».

* VALAB – программа, предназначенная для проведения вольтамперометрического анализа на анализаторах типа ТА производства ООО "НПП Техноаналит".

Если текущее значение тока электролиза менее 2,5 мА (зависит от сопротивления хлоросеребряного электрода), необходимо увеличить время электролиза. Время электролиза t в секундах рассчитывают по формуле

$$t = \frac{900}{I_{тек}}, \quad (1)$$

где $I_{тек}$ – текущее значение тока электролиза, мА.

Процедуру амальгамирования рабочей поверхности электрода повторяют при появлении неамальгамированных участков на поверхности электрода.

Амальгамированный РПЭ следует хранить в бидистиллированной воде.

Перед работой (в последующие дни) электрод протирают фильтровальной бумагой.

8.3.2 Подготовка к работе хлоросеребряного электрода сравнения ЭС представляет собой спираль из серебряной проволоки, покрытую хлористым серебром, помещенную в корпус с полупроницаемой пробкой, который заполнен одномолярным раствором хлористого калия. Конец серебряной проволоки имеет токовыводящий контакт для подключения к прибору.

Перед работой корпус электрода заполняют с помощью дозатора или шприца одномолярным раствором хлористого калия, закрывают и выдерживают не менее двух часов (при первом заполнении) в одномолярном растворе хлористого калия для установления равновесного значения потенциала. Электрод следует перезаполнять новым раствором хлористого калия не реже одного раза в неделю.

ЭС следует хранить в одномолярном растворе хлористого калия.

8.4 Подготовка прибора

Подготовка анализатора ТА к выполнению измерений и порядок работы, настройка программы приведены в паспорте на данный прибор и в справочном руководстве программы вольамперомегрического анализа.

8.4.1 Установка параметров настройки:

Диапазон измерения тока – ± 20 мкА.
Метод расчета пиков – по высоте.
Порядок фильтра – 2-й.
Порядок производной – выкл.
Авторазиетка – вкл.

8.4.1.1 Подготавливают программу «Отмывка РПЭ» для отмывки стаканчиков и электродов, если в каталоге такая программа отсутствует.

Вид экрана представлен на рисунке 1.



Рисунок 1 – **Вид экрана программы «Отмывка РПЭ»**

8.4.1.2 Подготавливают (если в каталоге нет) программу «Определение ТМ» для выполнения измерений. Вид экрана с заданными параметрами представлен на рисунке 2.



Рисунок 2 – **Вид экрана программы «Определение ТМ»**

8.4.2 Отмывка стаканчиков и электродов

Перед анализом каждой пробы необходимо проводить отмывку стаканчиков и электродов.

8.4.2.1 Из каталога готовых трасс загружают программу «Отмывка РПЭ» по 8.4.1.1.

8.4.2.2 Подготовленные по 8.3 РПЭ и ЭС стаканчики с бидистиллированной водой от 10 до 12 см^3 устанавливают в анализатор и запускают команду «Измерение/Фон». Получают три вольтамперограммы. Внешний вид вольтамперограмм не несет никакой полезной информации и поэтому обработке не подлежит.

8.4.2.3 После окончания отмывки содержимое стаканчиков выливают.

8.4.3 Проверка стаканчиков, фонового раствора и электродов на чистоту.

8.4.3.1 Загружают программу «Определение ТМ» по 8.4.1.2.

8.4.3.2 В стаканчики наливают фоновый раствор.

Стаканчики с фоновым раствором и электроды устанавливают в анализатор и выполняют команду «Измерение/Фон».

8.4.3.3 Устанавливают масштаб вывода 0,10 – 0,25 мкА. Получают две-три воспроизводимые вольтамперограммы. Стаканчики, фоновый раствор и электроды считаются чистыми, если навольтамперограммах отсутствуют пики тяжелых металлов.

8.4.3.4 При наличии на вольамперограммах пиков определяемых элементов содержимое стаканчиков выливают, отмывают стаканчики и электроды, повторяют измерение фона. Если пики металлов присутствуют на уровне шумов, их следует измерить и учесть (включение «Учет фона»).

8.4.3.5 Дальнейшие измерения проводят в проверенных на чистоту стаканчиках.

8.4.4 Проверка работы ртутно-пленочного электрода методом «введено – найдено»

Проверку РПЭ проводят:

а) после нанесения ртутной пленки на поверхность РПЭ;

б) при расхождении результатов параллельных определений свыше допускаемого значения;

в) при отсутствии на вольтамперограммах пика цинка.

8.4.4.1 В кварцевые стаканчики с проверенным на чистоту фоновым раствором по 8.4.3 добавляют по 0,04 см^3 контрольного раствора Zn, Cd, Pb, Cu с концентрацией 1,0 мг/дм^3.

8.4.4.2 В текущей программе изменяют время подготовки на 30 с.

Примечание – Облучение раствора в течение 300 с для дезактивации растворенного кислорода необходимо проводить только один раз. При последующих измерениях в этом же растворе, если в облучаемый раствор не вносятся компоненты, мешающие определению, можно уменьшить время подготовки до 30 с.

8.4.4.3 Выполняют команду «Измерение/Проба». В появившуюся на экране таблицу вносят параметры пробы (фон плюс контрольный раствор). Вид таблицы представлен на рисунке 3.

Объем аликвоты [см^3]:	1.000
Объем минерализата [см^3]:	1.000
Масса навески по каналам [г]:	
1 – 1.000 2 – 1.000	3 – 1.000

Рисунок 3 – **Вид таблицы после выполнения команды «Измерение/Проба»**

Регистрируют вольтамперограммы пробы в масштабе 0,25 мкА, запустив команду «Пуск».

8.4.4.4 После серии измерений исключают, если необходимо, невоспроизводимые вольтамперограммы. Количество воспроизводимых вольтамперограмм в каждом окне должно быть не менее двух. В противном случае измерения необходимо повторить.

8.4.4.5 Обрабатывают полученные вольтамперограммы (усредняют, размечают при необходимости остаточный ток и пики элементов). В центре экрана появится таблица со значениями потенциалов и токов определяемых элементов.

8.4.4.6 Выполняют команду «Измерение/Проба с добавкой».

В появившуюся на экране таблицу вносят параметры добавок контрольных растворов.

Вид таблицы представлен на рисунке 4.

Элементы	*C* [мг/дм^3]	*V* [см^3]
Zn	1	0,04
Cd	1	0,04
Pb	1	0,04
Cu	1	0,04

Рисунок 4 – **Вид таблицы после выполнения команды «Измерение/Проба с добавкой»**

Вносят в каждый стаканчик по 0,04 см^3 контрольных растворов ионов Cd, Pb, Cu и Zn концентрацией 1,0 мг/дм^3 и запускают измерение пробы с добавкой командой «Пуск».

8.4.4.7 Получают две-три воспроизводимые вольтамперограммы. Обрабатывают их. В центре экрана появится таблица со значениями потенциалов и токов определяемых элементов.

8.4.4.8 Выполняют команду «Расчет». При наличии на вольтамперограммах фона пиков тяжелых металлов включают «Учет фона». Если полученные значения концентраций каждого элемента входят в интервал от 0,030 до 0,050 мг/дм^3, то РПЭ готов для работы. Если расхождение между полученной концентрацией и введенной превышает 25 % (например, 0,022 мг/дм^3 – получено, 0,040 мг/дм^3 – введено), проверку РПЭ следует повторить с новым фоновым раствором.

8.5 Подготовка пробы

8.5.1 Отбор и хранение проб

Метод отбора и хранения проб – по СТБ 1036 и другим НД для данного вида продукции.

8.5.2 Предварительная подготовка проб

8.5.2.1 Предварительно пробы измельчают и гомогенизируют.

Подготовка проб на животные, растительные жиры и продукты их переработки проводится методом кислотной экстракции с последующей полной минерализацией по ГОСТ 26929.

8.5.2.2 В кварцевый стаканчик или фарфоровый тигель, предварительно проверенный на чистоту по 8.4.3, помещают навеску анализируемой пробы в соответствии с данными, приведенными в таблице 4.

Таблица 4 – **Навески сырья и пищевых продуктов**

Анализируемый объект	Навеска, г
Конфеты, мука, крупа, зерно и продукты его переработки (хлеб и хлебобулочные изделия)	1,0 – 2,0
Кофе, какао, чай, концентраты, сублиматы	0,5 – 1,0
Мясо, рыба и продукты их переработки	1,0 – 2,0
Овощи, фрукты и продукты их переработки (овощные и фруктовые консервы, крахмал, сухие фрукты и овощи)	2,0
Животные и растительные жиры и продукты их переработки	20,0

Одновременно следует готовить две параллельные и одну резервную пробы с соответствующей маркировкой типа пробы.

8.5.2.3 Навеску пробы высушивают на электроплитке или используют выпариватель печи ПДП при температуре от 150 до 200 °С до прекращения выделения дыма. Добавляют от 2,5 до 3,0 $см^3$ концентрированной азотной кислоты с концентрацией не менее 9 моль/$дм^3$ и выпаривают на электроплитке или в выпаривателе печи ПДП при температуре от 200 до 250 °С до прекращения выделения дыма, не допуская разбрызгивания. Затем стаканчик помещают в муфельную печь при температуре 450° С и выдерживают 30 мин, после чего стаканчик следует вынуть и охладить.

При наличии в золе угольных включений обработку повторяют, добавив в стаканчик 2,0 $см^3$ азотной кислоты и 0,5 $см^3$ 30 %-ного раствора перекиси водорода. Выпаривают до прекращения выделения дыма, затем повторно помещают в муфельную печь при температуре 450° С на 1 – 1,5 ч.

Обработку пробы азотной кислотой с добавлением перекиси водорода следует повторять до получения однородной золы (белого, серого или рыжеватого цвета). Затем стаканчик охлаждают до комнатной температуры.

Золу растворяют в 1,0 $см^3$ концентрированной соляной кислоты и выпаривают раствор до влажного осадка при температуре от 150 до 200 °С. Затем осадок растворяют в 10 $см^3$ бидистиллированной воды (воду следует отбирать мерной пипеткой), перемешивая раствор стеклянной палочкой. Если образуется нерастворимый осадок, дать ему осесть на дно (не фильтровать). Для анализа следует использовать прозрачный раствор над осадком. Аликвоту отбирают с помощью дозатора или пипетки.

8.5.2.4 Измеряют индикаторной бумагой pH полученного минерализата: значение pH должно быть не менее трех. В противном случае необходимо повторить процедуру выпаривания и растворения осадка в 10 $см^3$ бидистиллированной воды.

8.5.2.5 Для проверки чистоты реактивов проводят подготовку проб аналогично 8.5.2.1 – 8.5.2.4. Для этого добавляют те же реактивы в чистый пустой стаканчик.

Контроль на чистоту реактивов проводится для каждой пробы или один контроль для нескольких проб, если в анализируемые пробы и контроль добавляются одни и те же реактивы, в одинаковых количествах и последовательностях.

Учет чистоты реактивов следует проводить по 10.3.

9 Анализ подготовленной пробы

Рекомендуется одновременно проводить измерения двух параллельных и одной резервной проб.

При анализе пищевых продуктов часто содержание Zn или Zn и Cu намного больше содержания Cd и Pb. Поэтому общий принцип анализа заключается в следующем: сначала оценить элементы с меньшим содержанием, а затем – с большим, изменив некоторые параметры по 9.2, 9.3 (время накопления, потенциал накопления).

При необходимости разбавления пробы: из объема минерализата следует брать аликвоту и разводить в необходимой кратности. Рассчитывают объем разведенного минерализата, который используют в формуле (2) для расчета содержаний определяемых элементов.

9.1 Одновременное определение цинка, кадмия, свинца, меди

Одновременное определение Zn, Cd, Pb, Cu проводят при соразмерных концентрациях элементов.

9.1.1 В каждый стаканчик с проверенным на чистоту фоновым раствором по 8.4.3 вносят аликвоту пробы объемом от 0,2 до 1,0 см, подготовленную по 8.5.2. Объем аликвоты зависит от концентрации определяемых элементов, первую аликвоту следует сделать минимальную.

9.1.2 В текущей программе устанавливают время подготовки 30 с. Выполняют команду «Измерение/Проба». В появившуюся на экране таблицу вносят значения параметров пробы: объем аликвоты – от 0,2 до 1,0 $см^3$, добавленной в каждый стаканчик, объем минерализата – 10 $см^3$ и массу навески анализируемой пробы, взятую для сжигания согласно таблице 4. Выполняют команду «Пуск».

9.1.3 Проводят регистрацию вольтамперограмм пробы, выбрав масштаб в интервале от 0,10 до 0,50 мкА. Если пики элементов зашкаливают, необходимо уменьшить время накопления. Если пики элементов не проявляются в масштабе 0,10 мкА, необходимо увеличить время накопления до 120 с или увеличить объем аликвоты. Получают две-три воспроизводимые вольтамперограммы.

9.1.4 Обрабатывают полученные вольтамперограммы и получают значения аналитических сигналов в исследуемой пробе.

9.1.5 Выполняют команду «Измерение/Проба с добавкой». На экране должна появится таблица с рекомендуемыми добавками контрольных растворов. Вносят рекомендуемые добавки контрольных растворов Zn, Cd, Pb, Cu в стаканчики, установленные в ячейки прибора. Запускают измерение пробы с добавкой командой «Пуск».

9.1.6 Проводят съемку вольтамперограмм пробы с добавкой. Если добавка оказалась мала (высоты пиков увеличились менее чем на 50 %), необходимо сделать еще одну добавку, чтобы пики выросли на 50 –150 %. При этом исправляют в таблице объем (концентрацию) добавки на большую с учетом уже сделанной и повторяют съемку вольтамперограмм пробы с добавкой.

9.1.7 Обрабатывают полученные вольтамперограммы. Выполняют команду «Расчет». Если на вольтамперограммах холостого опыта присутствовали пики тяжелых металлов, при расчете включают «Учет фона». В результате будет получено по три значения концентраций определяемых элементов в исходной пробе.

9.2 Раздельное определение кадмия, свинца, меди и цинка

Раздельное определение Cd, Pb, Cu и Zn проводится, если высота пика Zn в пробе превышает высоты остальных элементов в восемь – десять раз и составляет от 1,5 до 2,0 мкА или пик Zn зашкаливает.

9.2.1 В первую очередь следует определить Cd, Pb, Cu. Для этого в текущей программе изменяют потенциал накопления на минус 1,2 В; потенциал успокоения и начала развертки на минус 0,9 В.

9.2.2 Проводят измерения пробы и пробы с добавками контрольных растворов Cd, Pb, Cu аналогично 9.1.3 – 9.1.7, в результате получают значения концентраций Cd, Pb, Cu в исходной пробе.

9.2.3 Для определения Zn в той же пробе в трассе устанавливают потенциал накопления – минус 1,5 В; потенциал успокоения и начала развертки – минус 1,3 В; время накопления – от 2 до 10 секунд.

9.2.4 Проводят измерения пробы и пробы с добавкой контрольного раствора цинка по 9.1.3 – 9.1.7. В результате получают значения концентрации Zn в исходной пробе.

9.2.5 При неполном разделении высокого пика Zn и небольшого по высоте пика Cd необходимо уменьшить потенциал накопления до минус 1,15 (минус 1,12) В или определить потенциал накопления опытным путем в конкретной ситуации. Это позволит уменьшить влияние пика Zn на пик Cd и полностью разделить их.

9.3 Раздельное определение кадмия и свинца, меди, цинка

Раздельное определение Cd и Pb, Cu, Zn проводится, если высоты пиков Zn и Cu превышают высоты Cd и Pb в восемь – десять раз и составляют от 1,5 до 2,0 мкА или пики Zn и Cu зашкаливают.

9.3.1 Сначала определяют Cd и Pb. В текущей программе следует изменить потенциал накопления – на минус 1,2 В; потенциал успокоения и начала развертки – на минус 0,9 В.

9.3.2 Проводят измерения пробы и пробы с добавками контрольных растворов Cd и Pb по 9.1.3 – 9.1.7, получают значения концентраций Cd и Pb в анализируемой пробе (обрабатывают только пики Cd и Pb).

9.3.3 Затем уменьшают время накопления до 2 – 10 с и проводят измерение пика в пробе и в пробе с добавкой контрольного раствора меди. В результате получают значения концентрации Cu.

9.3.4 В последнюю очередь определяют цинк в той же пробе по 9.2.3 – 9.2.4.

После проведения анализа стаканчики и электроды отмывают бидистиллированной водой по 8.4.2.

Примечание – Если концентрация свинца в анализируемой пробе превышает предельно допустимую и есть подозрение на присутствие олова (жестяная тара), следует проводить анализ пробы согласно методике определения концентрации олова и свинца в консервированных продуктах.

9.4 Определение содержания цинка, кадмия, свинца, меди без ультрафиолетового облучения

В случае неисправности ультрафиолетовой лампы удаление кислорода из анализируемого раствора можно проводить с помощью инертного газа (азот и др.).

9.4.1 Подготавливают программу «Определение ТМ с азотом» (если в каталоге нет) с параметрами, представленными на рисунке 5.

9.4.2 Присоединяют к анализатору шланг для подачи азота. Открывают баллон с газом.

9.4.3 Проверку работы РПЭ проводят по 8.4.4. Вместо программы «Определение ТМ» следует использовать программу «Определение ТМ с азотом».

9.4.4 Анализ пробы проводят по 9.1 – 9.3. Вместо программы «Определение ТМ» следует использовать программу «Определение ТМ с азотом».



Рисунок 5 – **Вид экрана после установления программы «Определение ТМ с азотом»**

10 Обработка результатов

10.1 Содержание цинка, кадмия, свинца, меди в анализируемой пробе X_i, мг/кг, с помощью программной обработки вычисляют по формуле

$$X_i = \frac{I_1 \cdot C_д \cdot V_д}{(I_2 - I_1) \cdot m} \cdot \frac{V_{мин}}{V_{ал}}, \qquad (2)$$

где $C_д$ – концентрация контрольного раствора элемента, из которого берется добавка к анализируемой пробе, мг/дм^3;

$V_д$ – объем добавки контрольного раствора элемента, см^3;

I_1 – величина пика элемента в анализируемой пробе, мкА;

I_2 – величина пика элемента в пробе с добавкой контрольного раствора, мкА;

m – навеска пробы, взятой для анализа, г;

$V_{мин}$ – объем обессоленной воды, в котором растворена зола, см^3;

$V_{ал}$ – объем минерализата, добавляемый для анализа в стаканчик, см.

10.2 При включенном параметре «Учет фона», при расчете концентраций из высот пиков элементов в пробе и в пробе с добавкой автоматически вычитаются величины высот пиков элементов в фоне.

10.3 Расчет концентрации элементов при контроле чистоты реактивов по 8.5.2.5 проводят согласно 10.1.

10.4 Концентрацию элементов в анализируемой пробе с учетом чистоты реактивов рассчитывают как разность концентраций элементов по 10.1 – 10.3.

10.5 Все случаи разбавления и использования большей аликвоты необходимо учитывать при установлении параметров пробы (объемов аликвоты и минерализата), которые исполнитель заносит в программу, по этим установленным значениям ведется расчет.

11 Форма представления результатов анализа

11.1 В результате анализа получают три значения концентрации определяемого элемента: два из них параллельных, а одно – резервное.

Рассчитывают среднее арифметическое значение параллельных определений концентраций, X, мг/кг, по формуле

$$X = \frac{X' + X''}{2}, \quad (3)$$

где X' и X'' – значения параллельных определений концентраций по 10,4, мг/кг.

11.2 Контроль сходимости проводят путем сравнения расхождения результатов параллельных определений с нормативом контроля сходимости.

Среднее арифметическое значение X принимают за результат анализа, если выполняется соотношение $|X' - X''| \le d$,

где d – норматив контроля сходимости, допускаемое расхождение между параллельными определениями, мг/кг.

Вычисляют допускаемое расхождение между параллельными определениями d, мг/кг, по формуле

$$d = 0{,}01 \cdot (d, \%) \cdot X, \quad (4)$$

где $(d, \%)$ – норматив оперативного контроля сходимости по таблице 6.

Если расхождение между параллельными определениями не превышает допускаемое $|X' - X''| \le d$, то среднее арифметическое значение X принимают за результат анализа.

В противном случае расчет следует повторить, используя резервный результат анализа и один (более близкий к нему по значению) параллельный результат. Если расхождение между определениями (с использованием резервного значения) превышает допускаемое значение, необходимо анализ пробы повторить.

11.3 По среднему арифметическому значению концентрации X рассчитывают абсолютную погрешность Δ, мг/кг, по формуле

$$\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot X, \quad (5)$$

где δ – относительная погрешность при P = 0,95 (таблица 1), %.

11.4 Результат количественного химического анализа в документах, предусматривающих его использование, представляют в виде:

– результат анализа с учетом абсолютной погрешности, мг/кг

$$(X \pm \Delta), \text{ при } P = 0{,}95, \quad (6)$$

где X – результат анализа, мг/кг.

Значения содержания элемента в пробе и погрешности должны содержать одинаковое число знаков после запятой.

11.5 Для сохранения результатов измерения их нужно поместить в «Архив».

11.6 Результаты вычислений и определений рекомендуется оформлять записью в журнале по форме, приведенной в таблице 5 (рекомендуемая).

Таблица 5 – **Форма записи результатов анализа проб**

Наименование пробы, дата поступления	Определяемый элемент	Параллельные определения концентраций X' и X'', мг/кг	Средний результат анализа X, мг/кг	Расхождение между параллельными определениями $X' - X''$, мг/кг	Норматив контроля сходимости d, мг/кг	Вывод по сходимости
1	2	3	4	5	6	7

12 Контроль качества результатов анализа

12.1 Оперативный контроль сходимости

Оперативный контроль сходимости следует проводить по 11.1 – 11.2.

Оперативный контроль сходимости является предупредительным и его следует проводить при каждом анализе.

12.2 Оперативный контроль воспроизводимости

Оперативный контроль воспроизводимости следует проводить по двум результатам анализа одной и той же пробы, полученным в разных условиях (двумя аналитиками или одним и тем же аналитиком, но через определенный период времени) X' и X''.

Рассчитывают среднее арифметическое значение концентрации $X_в$ в мг/кг по формуле

$$X_в = \frac{X'_в + X''_в}{2}, \qquad (7)$$

где $X'_в$ и $X''_в$ – значения содержаний элементов по двум результатам анализа одной и той же пробы, полученными в разных условиях, мг/кг.

Вычисляют допускаемое расхождение между параллельными результатами анализа одной и той же пробы, полученными в разных условиях D в мг/кг по формуле

$$D = 0{,}01 \cdot (D, \%) - X_в, \text{ мг/кг}, \qquad (8)$$

где $(D, \%)$ – норматив оперативного контроля воспроизводимости, мг/кг, по таблице 6.

Расхождение между результатами анализа одной и той же пробы, полученными в разных условиях, не должно превышать допускаемого по формуле

$$|X'_в - X''_в| \le D. \qquad (9)$$

В противном случае один результат или оба являются неверными, анализ необходимо повторить. Контроль воспроизводимости также следует проводить при смене партии реактивов, посуды, после ремонта прибора, но не реже одного раза в месяц.

Таблица 6 – **Значения нормативов оперативного контроля случайной составляющей погрешности (сходимости и воспроизводимости) при доверительной вероятности P = 0,95**

Определяемый элемент	Диапазон определяемых концентраций, мг/кг	Норматив оперативного контроля воспроизводимости D, % (для двух результатов анализа)	Норматив оперативного контроля сходимости d, % (параллельных определений)
Цинк	От 0,50 до 100,0 включ.	47	36
Кадмий	От 0,0015 до 1,0 включ.		
Свинец	От 0,01 до 6,0 включ.		
Медь	От 0,05 до 30,0 включ.		

12.3 Контроль точности результатов анализа

Контроль точности результатов анализа следует проводить по одному из двух вариантов.

12.3.1 В первом варианте образцами для контроля точности являются пробы ГСО состава раствора ионов, по составу аналогичные пробам анализируемых объектов.

В этом случае расхождение между результатами анализа стандартного образца и аттестованным значением содержания элемента в нем $C_{ат}$ не должно превышать значения норматива оперативного контроля погрешности (точности):

– при проведении внешнего контроля при P = 0,95

$$|X - C_{ат}| \le K; \quad (10)$$

– при проведении внутрилабораторного контроля при P = 0,90

$$|X - C_{ат}| \le K', \quad (11)$$

где X – результат анализа стандартного образца, мг/кг;

$C_{ат}$ – аттестованное значение элемента в стандартном образце, мг/кг;

K' – абсолютное значение норматива внешнего оперативного контроля погрешности (точности), мг/кг, при P = 0,95 рассчитывают по формуле

$$K' = 0{,}01 \cdot (K, \%) \cdot X, \quad (12)$$

где (K,%) – норматив внешнего оперативного контроля погрешности по таблице 7.

K' – абсолютное значение норматива внутрилабораторного оперативного контроля погрешности (точности), мг/кг, при P = 0,90 рассчитывают по формуле

$$K' = 0{,}01 \cdot (K', \%) \cdot X, \quad (13)$$

где (K', %) – норматив внутрилабораторного оперативного контроля погрешности по таблице 7.

Таблица 7 – **Значения нормативов оперативного контроля относительной погрешности при проведении контроля с использованием образцов для контроля**

Определяемый элемент	Диапазон определяемых концентраций X, мг/кг	Норматив внешнего оперативного контроля погрешности (K, %, при P = 0,95)	Норматив внутрилабораторного оперативного контроля погрешности (K', при P = 0,9)
Цинк	От 0,50 до 100,0 включ.	39	33
Кадмий	От 0,0015 до 1,0 включ.		
Свинец	От 0,01 до 6,0 включ.		
Медь	От 0,05 до 30,0 включ.		

12.3.2 По второму варианту образцами для контроля точности являются пробы реальных анализируемых объектов, а также пробы этих объектов с добавкой ГСО состава раствора ионов определяемого элемента.

К добавке предъявляется ряд требований:

– добавка должна вводиться в пробу на самой ранней стадии, чтобы пробу с добавкой ГСО провести через все стадии пробоподготовки и анализа;

– вводимая добавка должна содержать примерно такое же количество (концентрацию) определяемого элемента, как и анализируемая проба;

– проба с введенной добавкой не должна выходить за верхнюю границу определяемых концентраций элемента,

Контроль проводится в этом случае по результатам анализов пробы до $X_п$ и после $X_{пд}$ введения добавки определяемого элемента концентрации $C_д$ в исходную пробу. Разница между найденной $X_д = X_{пд} - X_п$ и вводимой $C_д$ концентрацией добавки по абсолютной величине не должна превышать

значения норматива оперативного контроля погрешности (точности). Точность признают удовлетворительной, если выполняется соотношение:

– при проведении внешнего контроля при P = 0,95

$$|X_{пд} - X_п - C_д| \le K_д; \quad (14)$$

– при проведении внутрилабораторного контроля при P = 0,90

$$|X_{пд} - X_п - C_д| \le K'_д, \quad (15)$$

где $X_{пд}$ – концентрация определяемого элемента в пробе с известной добавкой, мг/кг;

$X_п$ – концентрация определяемого элемента в пробе, мг/кг;

$C_д$ – концентрация вводимой добавки, мг/кг;

$K_д$ – значение норматива внешнего оперативного контроля погрешности при проведении контроля с использованием метода добавок, мг/кг рассчитывают по формуле

$$K_д = \sqrt{(ДX_{пд})^2 + (ДX_п)^2}, \quad (16)$$

$K'_д$ – значение норматива внутрилабораторного оперативного контроля погрешности при проведении контроля с использованием метода добавок, мг/кг, рассчитывают по формуле

$$K'_д = 0{,}84 \cdot \sqrt{(ДX_{пд})^2 + (ДX_п)^2}, \quad (17)$$

где $ДX_{пд}$ – характеристики абсолютной погрешности, соответствующие пробе с добавкой, мг/кг, рассчитывают по формуле

$$ДX_{пд} = 0{,}01 \cdot д \cdot X_{пд}, \quad (18)$$

$ДX_п$ – характеристики абсолютной погрешности, соответствующие пробе, мг/кг, рассчитывают по формуле

$$ДX_п = 0{,}01 \cdot д \cdot X_п, \quad (19)$$

где $д$ – характеристика относительной погрешности по таблице 1, %.

При превышении норматива оперативного контроля погрешности измерения повторяют с использованием другой пробы.

При повторном превышении указанного норматива выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам контроля, и устраняют их.

Приложение А
(информационное)

Библиография

[1] ТУ РБ 03535109 296-99 Дозатор-перекруток

[2] ТУ-6-09-2502-77 Вода бидистиллированная

[3] ТУ РБ 100845449 001-2001 Бумага индикаторная «Хлор-тест-экспресс»

Ответственный за выпуск *И.А.Воробей*

Сдано в набор 12.08.2002 Подписано в печать 01.10.2002 Формат бумаги А4
Бумага офсетная. Гарнитура Ариал. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 2,32 Усл. кр.- отт. 2,32 Уч.- изд. л. 1,76 Тираж экз. Заказ

Издатель и полиграфическое исполнение
НП РУП «Белорусский государственный институт стандартизации и сертификации (БелГИСС)»
Лицензия ЛВ № 231 от 04.03.98. Лицензия ЛП № 408 от 25.07.2000
220113, г. Минск, ул. Мележа, 3.

gost.e-ecolog.ru